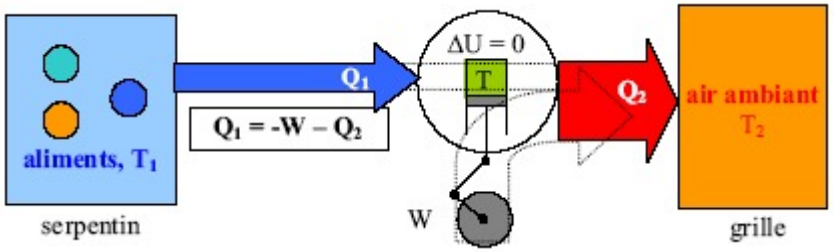
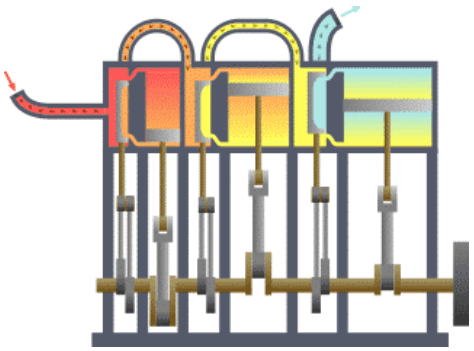
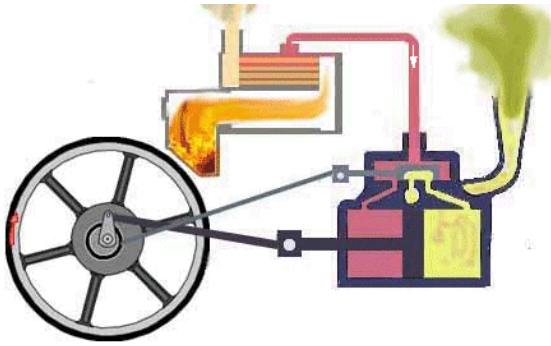
Elément de module

Thermodynamique







CP2 : 2020 / 2021

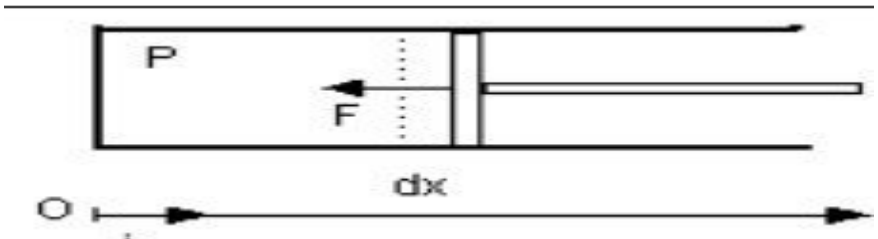
Pr Souad El Khattabi

ENSA - Fes

→Notion de travail

Le travail en thermodynamique est défini part:

$$w = -\int_{\text{chemin}} P_{ex}\,dV$$



La pression P, étant la force divisée par la surface :

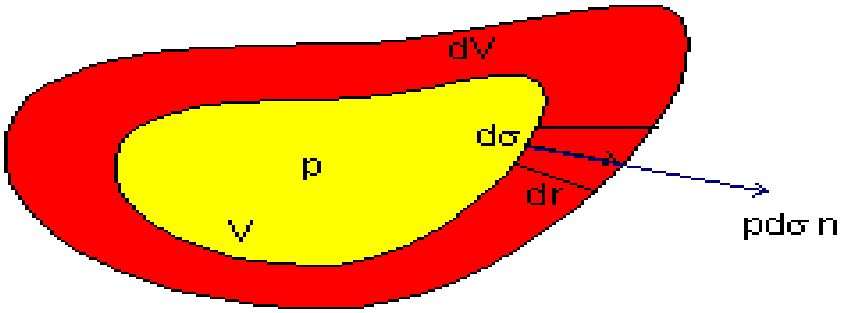
P = F/S

La variation du volume, ΔV est : ΔV = S*Δx

Comme W > 0, énergie absorbée par le système, on introduit le signe (-), car ΔV < 0 (une compression) .

Le travail élémentaire est: $\delta W = - P\,dV$

Dans le cas d'une particule d'air de masse m qui subit une expansion réversible de V à V + dV

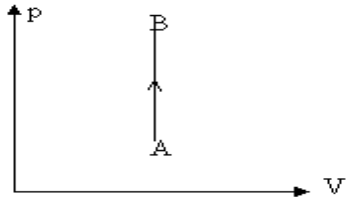


$$\delta W = -pdV$$

Où P est la pression extérieur qui, dans le cas **réversible** est égale à la pression de la particule.

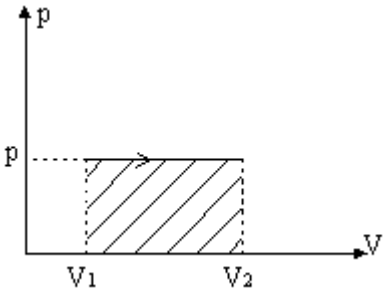
a) <u>Dans une transformation isochore</u>

(V = cst), W = 0



b) <u>Dans une transformation isobare</u>

(P= cst), W = –P(v_2 – v_1)



C - Transformation réversible isotherme (T = cst)

$\delta W = - P\, dV$

GP → $P = \frac{nRT}{V}$ → $w = - nRT \int \frac{dV}{V} = - nRT Ln \frac{V_2}{V_1}$

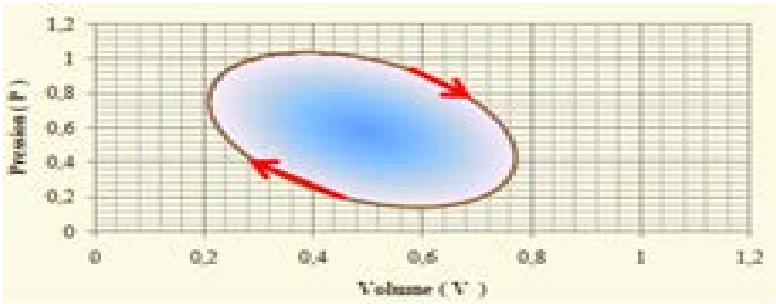
On a $P_1V_1 = nRT = P_2V_2$ → $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

Par consequent: $W = - nRT Ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT Ln \frac{P_1}{P_2}$

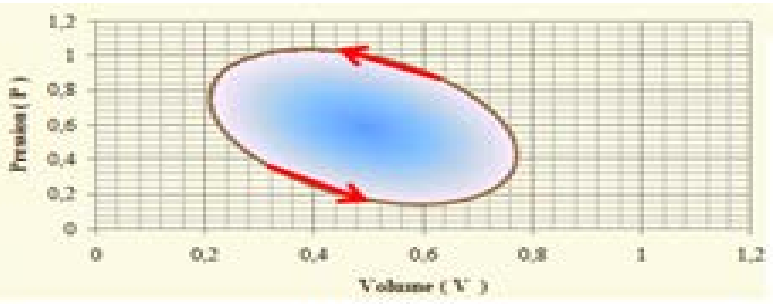
Dans le cas du cycle

W > 0 cycle récepteur, si le cycle est dans le sens trigonométrique

W < 0 cycle moteur si le cycle est dans le sens horaire

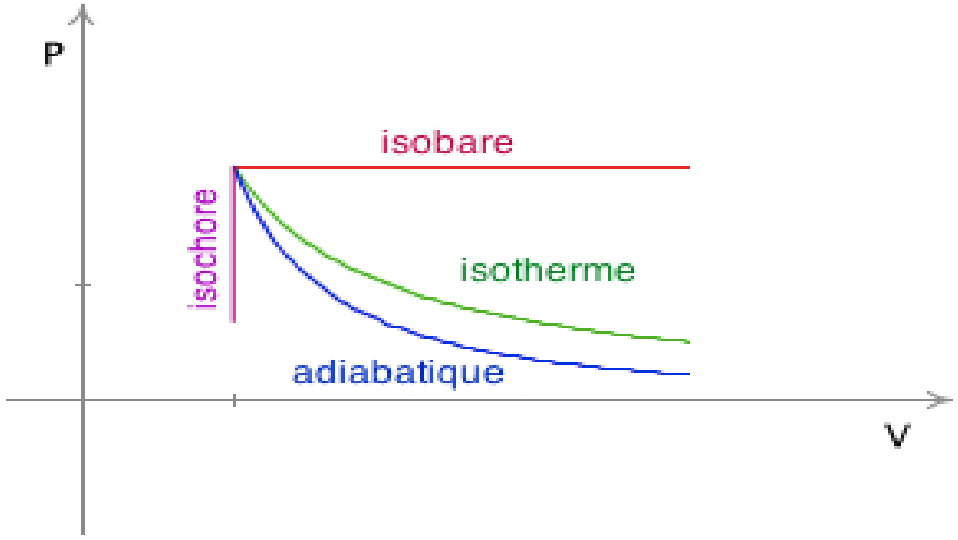


Cycle moteur



Cycle récepteur

Représentation des transformation dans diagramme P (V)



→Notion d'énergie

- l'énergie est une entité physique susceptible de produire de la chaleur ou induire un mouvement
- la première loi de la thermodynamique dit que la quantité totale d'énergie dans l'univers reste constante
  - le principe de la conservation de l'énergie:

  la variation de l'énergie interne (ΔU) d'un système est égale à l'énergie échangée avec le l'extérieur, sous forme de travail (**W**) ou de chaleur (**Q**) : $\mathbf{\Delta U = W + Q}$
- l'énergie se transfert d'une place à une autre, mais n'est jamais perdue ou créée
- L'énergie s'exprime par dans SI par le joule

Gaz parfaits et gaz réels

→Gaz parfait :

Le gaz parfait est un gaz idéal.

Il correspond à un gaz dilué ⟹ un gaz à pression réduite.

C'est un ensemble de N atomes ou molécules identiques ($m = m_1$) sans interaction entre eux/elles et soumis à une agitation perpétuelle et aléatoire (dite agitation moléculaire ou thermique).

Un gaz parfait est un gaz qui suit exactement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac, et d'Avogadro et Ampère.

Loi de Boyle et Mariotte:

A température constante, la pression *p* d'une masse donnée *m* de gaz est inversement proportionnelle à son volume *V*.

Loi de Gay-Lussac :

A pression constante p, le volume V occupé par une masse donnée m de gaz est proportionnel à sa température.

Loi d'Avogadro et Ampère:

Des volumes égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de moles.

On en déduit que, pour un gaz parfait, il existe une relation reliant *p*, *V* et *T*.
Pour un nombre de moles fixé, on peut s'écrire:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

D'après la loi de Gay-Lussac (à *P = cst, V = bT*) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = b = \frac{V}{T}$

D'après la loi de Boyle-Mariotte (à *T = cst, PV = a*) $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{a}{p^2} = -\frac{pV}{p^2} = -\frac{V}{p}$

On en déduit : $\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}$

Après intégration, on obtient : **PV = KT**

D'après lois de d'Avogadro et Ampère et de Boyle et Mariotte à T = cst ,
PV est proportionnel au nombre de moles, d'où k = nR.
On obtient alors l'équation des GP:

PV = nRT

→ Coefficients thermoélastiques

Ces coefficients thermoélastiques: **α**, **β**, χ_T (ou élastiques) permettent de déterminer les propriétés d'un gaz:

Coefficient de dilatation volumique α:

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température à pression constante.

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Le coefficient de compression isochore β:

Ce coefficient représente la variation relative de pression résultant d'une variation de température à volume constant.

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Le coefficient de compressibilité isotherme χ_T

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de pression à température constante

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Ces coefficients thermoélastiques sont liés par la relation : $\mathbf{P\,\beta\,\chi_T = \alpha}$

Le signe moins pour χ_T permet à ce paramètre d'être positif. En effet, une augmentation de pression à température constante produit une diminution de volume.

Coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait:

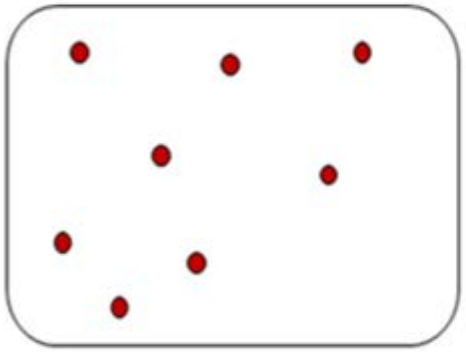
$$\alpha = \frac{1}{T} \equiv \beta = \frac{1}{T}, \chi_T = \frac{1}{P}$$

→ Gaz réel

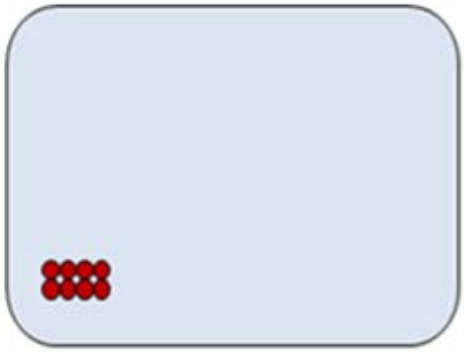
Van der Waals a introduit deux corrections sur l'équation des gaz parfaits pour décrire les gaz réels.

→ Correction du volume

La loi des gaz parfaits suppose négligeable le volume des molécules. Or ce volume n'étant pas nul.



Les molécules occupent tout le volume d'après la théorie cinétique des gaz.

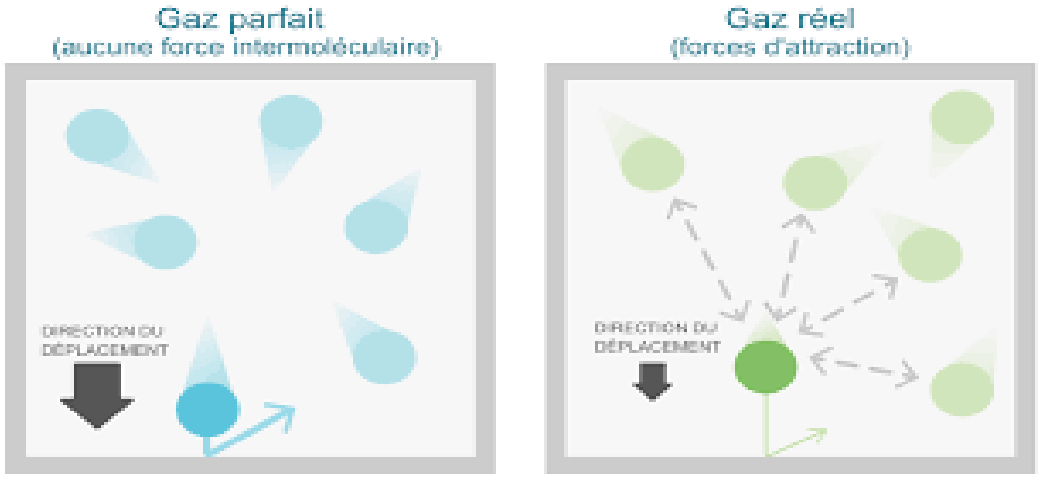


Les molécules occupent le volume du récipient moins le volume occupé par leur propre volume d'après Van der Waals. $V_b = n\,b$ appelé covolume

Soit b le covolume d'une mole, le volume réellement occupé par le gaz sera :

V - nb

→ Correction de la pression



Dans un gaz réel, les molécules exercent entre elles des forces qui vont modifier leurs effets de chocs sur les parois. Pour tenir compte de ces forces intermoléculaires Van der Waals a proposé un facteur correctif sous la forme:

$$a\ \frac{n^2}{V^2}$$

On obtient alors, **l'équation de Van der Waals:**

$$\mathbf{(P + a\ \frac{n^2}{V^2}).(V - n.b) = n.R.T}$$

Chaque gaz est caractérisé par un couple de nombres (a, b), dont les valeurs, déterminées par mesures

Exercice :

On effectue, de 3 façons différentes, une compression qui amène du diazote N2 (| air) de l'état 1 (P1 = Po | 1 bar, V1 = 3.Vo) à l'état 2 (P2 = 3.Po, V2 = Vo | 1 litre).
La première transformation est isochore (volume constant) puis isobare (pression constante), la seconde est isobare puis isochore, la troisième est telle que P.V = Cte.

1. Représentez dans le plan P(V) les 3 transformations.
2. Quelles sont les travaux reçus dans les 3 cas ?
3. Quelle transformation choisira -t -on si l'on veut dépenser le moins d'énergie motrice ?

Exercice :

Une ensileuse fonctionne selon un cycle ABCA décrit comme suit :

1 - Le gaz parfait est amené de l'état A (P_A, V_A, T_A) à l'état B (P_B, V_B, T_B) par une transformation à volume constant. Sachant que $P_B = 2\ P_A$, calculer T_B en fonction de T_A ?

2 - Le gaz subit ensuite une détente isotherme qui l'amène à un état C (P_C, V_C, T_C) de telle sorte que $P_C = P_A$. Calculer V_C en fonction de V_A ?

3 - Le gaz revient alors à son état initial A par une transformation à pression constante.

a - Faire un schéma du cycle ABCA dans le diagramme de CLAPEYRON.

b - Calculer le travail total W échangé par le gaz pendant le cycle ABCA avec le milieu extérieur. Exprimer ce travail en fonction des variables P_A et V_A.

→Théorie cinétique des gaz

Soit N le nombre total de molécules d'un système.
Etudions le choc élastique d'une molécule sur la paroi du système. D'après la deuxième loi de Newton, on a :

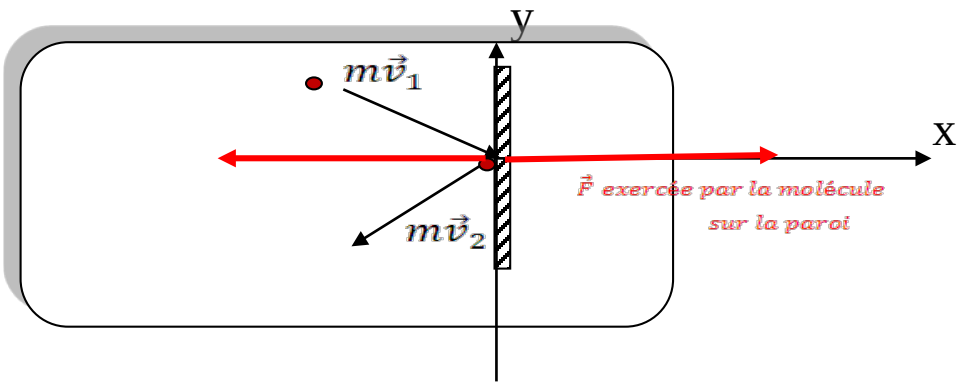
Hypothèses du gaz parfait

- **les atomes ou molécules du gaz sont assimilés à des masses ponctuelles (m_i) et dont la taille négligeable par rapport aux distances qui les séparent. Leur volume est donc négligeable devant le volume qu'elles occupent.**
- **les molécules sont sans interaction entre elles : l'énergie potentielle d'interaction est donc nulle $E_{pi}=0$**
- **les divers collisions sont considérées comme des chocs élastiques:**
  E_c = cst
- **la pression est due aux nombreux chocs des molécules sur les parois de l'enceinte,**
- **Toutes les directions sont équivalente (milieu isotrope)**
- **Répartition des particules est uniforme, milieu uniforme**

→ Pression cinétique d'un GP

$$\vec{F} = \frac{d(m\vec{v})}{dt}$$

$$\vec{F}\,dt = m d\vec{v}$$



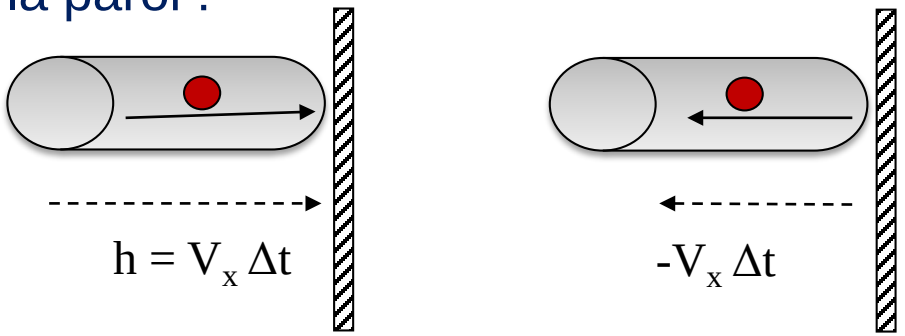
Le choc étant élastique, Ec est conservée et donc la norme du vecteur-vitesse est conservée. La projection sur l'axe Ox donne :

$$F_x \Delta t = m(\Delta \vec{v})_x = 2\,mv_x$$

Connaissant la **force** exercée par la molécule sur la paroi du système, il est alors possible de déterminer la **pression** exercée sur la surface ou un élément de surface.

$$P = \frac{F}{S}$$

Les molécules frappant la surface **S** de la paroi pendant l'intervalle de temps **Δt** sont comprises dans un cylindre de base **S** et de hauteur $v_x \Delta t$: or d'après la théorie cinétique des gaz, à l'équilibre seulement la moitié de ces molécules se dirige vers la paroi :



Soit n_0 le nombre de molécules par unité de volume et donc $n_0 = \frac{N}{V}$

Répartition des particules est uniforme → Le nombre de molécules frappant la paroi est donc : **1/2 (N) avec N = $n_0 v = n_0 S\, h$ =** $\frac{1}{2} n_0 S\ v_x\ \Delta t$

On obtient alors:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\frac{1}{2} n_0 S\ v_x\ \Delta t}{S} * \frac{2\, m v_x}{\Delta t} = n_0 m v_x^2$$

Or la répartition des vitesses dans l'enceinte est isotrope:

$$< v_x^2 >=< v_y^2 >=< v_z^2 >= \frac{1}{3} < v^2 >$$

D'où l'expression finale :

$$P = n_0 m < v_x^2 >= \frac{1}{3} n_0 m < v^2 >$$

→ Energie cinétique d'un GP

D'après la théorie cinétique des gaz, la température absolue T est une grandeur qui caractérise le degré d'agitation thermique des molécules.

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} m < v^2 >= \frac{i}{2} k_B T$$

Avec i: le degré de liberté

I = 3 molécule monoatomique

I = 5 molécule diatomique

I = 6 molécule polyatomique

Pour une particule monoatomique.:

$\frac{1}{2} m < v^2 > = \frac{3}{2} k_B T$ et $P = \frac{1}{3} n_0 m \langle v^2 \rangle \rightarrow$ $P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m < v^2 >$

$\rightarrow P V = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = N k_B T$

Sachant que : $n N_A = N \rightarrow R = k_B N_A$

On retrouve l'équation des GP : $PV = nRT$

Exercice :

Un récipient cubique contient dix moles d'oxygène, de masse molaire M = 32g/mole, dans les conditions normales de pression et de température (P= 10^5 Pa, To= 273 K, k = 1,38 10^{-23}J/K).

En supposant que ce gaz est un gaz parfait :

1°) Rappeler l'expression donnant la pression d'un gaz parfait monoatomique en fonction de la densité particulaire η, de la masse m de la particule et de la vitesse quadratique moyenne des particules $v_q = \sqrt{(V)^2}$,

2°) Déduire l'énergie cinétique moyenne d'une particule du gaz en fonction de k (constante de Boltzman) et T,

3°) Calculer la densité particulaire η du gaz, l'énergie cinétique moyenne d'une particule du gaz et la vitesse quadratique moyenne des particules v_q

Premier Principe de la thermodynamique

Introduction au 1er principe de la thermodynamique

→ **l'énergie ni se perd, ni se crée**

→ **la première loi de la thermodynamique dit que la quantité totale d'énergie dans l'univers reste constante**

- **le principe de la conservation de l'énergie**

→ **l'énergie se transfert d'une place à une autre, mais n'est jamais perdue ou créée**

Energie totale E, Energie interne U

L'énergie totale de tout système s'écrit :

$$\boldsymbol{E = E_C + E_P + U}$$

E_C :l'énergie cinétique macroscopique due au mouvement d'ensemble du système;

E_P: l'énergie potentielle provenant des forces extérieures (pesanteur);

U : l'énergie interne. C'est la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules

$(U = E_{C,micr} + E_{P,int})$.

dU est une différentielle totale exacte.

Pour un système fermé en l'absence de variation d'énergie cinétique macroscopique (dE_C=0) et non soumis à des forces extérieures dérivant d'un potentiel ($dE_P = 0$), le bilan d'énergie s'écrit :

$$dE = dU = \delta W + \delta Q$$

Pour une transformation entre deux états d'équilibre (état initial et état final), on a :

$$\boldsymbol{\Delta E = E_f - E_i = \Delta U = U_f - U_i = W + Q}$$

Premier Principe de la Thermodynamique

Enoncé 1 du 1er principe

A tout système fermé, est associé une fonction **U** ne dépendant que de ses variables d'état caractérisant le système (P, V, T) et tel que pour toute transformation élémentaire réelle, on a :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{d'où} \quad \Delta U = Q + W$$

δQ : quantité de chaleur échangée pendant la transformation
δW : travail échangée pendant la transformation
U : fonction énergie interne du système ; c'est une fonction d'état.

Enoncé 2 du premier principe :

Lors d'une transformation cyclique d'un système fermé, la somme du travail échangé et de la chaleur échangée est nulle.

$$\sum W + \sum Q = 0$$

Cas particulier (transformations usuelles)

Transformation isochore (V = Cte)

D'après le premier principe : $dU = \delta Q + \delta W$

$\delta W = - PdV = 0$

d' où $dU = \delta Q$

$$\Delta U = Q_v = C_v \Delta T$$

C_v : Capacité thermique à volume constant

Lorsqu'un système évolue à V = cte, la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'énergie interne

Pour un système isolé : $\Delta U = 0$

(aucun échange d'énergie avec le milieu extérieur):

Transformation isobare (p= cte)

$dU = \delta W + \delta Q$

$dU = -PdV + \delta Q$

$\Delta U = U2 - U1 = Q - P(V2-V1)$

$Q = (U2 + PV2) - (U1 + PV1)$

On définit $H = U + PV$ Donc $Q_p = \Delta H$

H: l'enthalpie d'un système thermodynamique, c'est une fonction d'état qui correspond aux échanges de chaleur qui ont lieu au sein du système lors d'une transformation isobare.

Relation entre ΔH et ΔU : $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Particularités des gaz parfaits (GP)

Pour les GP, il existe une relation simple entre Cp et Cv

$dH = dU + d(PV) = dU + d(nRT) = dU + nRdT$

donc : $dH / dT = dU / dT + nR$

d'où , pour une mole de GP:

$$C_p - C_v = nR$$

c'est l'équation de Mayer pour n moles

Cp : capacité calorifique à P cte
Cv : capacité calorifique à V cte

Application aux gaz parfaits

Première loi de Joule

Dans le cas d'un G.P, l'énergie interne U est égale à l'énergie cinétique uniquement. On peut donc écrire pour un gaz parfait monoatomique de n moles :

$$U(T) = \frac{3}{2} k_B T$$

Pour N particule

U(T) = N 3/2 k_BT = 3/2 n Na K_BT

= 3/2nRT

et:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} nR$$

Première loi de joule :

L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Deuxième loi de Joule

Dans le cas toujours d'un G.P, l'enthalpie s'écrit :

$$H(T) = U(T) + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

et :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}nR$$

Deuxième loi de joule :

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

→ Calcul des coefficients thermiques pour un gaz parfait

Pour une transformation réversible d'un système de n moles de GP, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q - PdV$$

Rappelons les 3 expressions de Q:

$$\delta Q = C_v dT + \ell\, dV$$
$$\delta Q = C_p dT + h\, dP$$
$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

Ce qui implique que:

$$dU = \delta W + \delta Q = C_v dT + \ell\, dV - PdV = C_v dT + (\ell - P)dv$$

La première loi de Joule, on obtient: $\ell = p$

Ainsi, pour un gaz parfait $\delta Q = C_v dT + PdV$

De la même façon:

$$dH = dU + d(PV) = \delta W + \delta Q + PdV + VdP$$
$$= \delta Q + VdP = \mathbf{C_p dT + h\,dP + V\,dP}$$

Or : $\mathbf{\delta Q = C_p dT + h\,dP}$

d'où: $dH = \mathbf{C_p dT + h\,dP + V\,dP = C_p dT + (h + V)\,dP}$

D'après la deuxième loi de Joule, on obtient: $\mathbf{h = -V}$

Ainsi, pour un gaz parfait $\mathbf{\delta Q = C_p dT - V\,dP}$

Loi de Laplace

On considère une compression adiabatique quasi statique d'un gaz parfait ($\boldsymbol{\delta Q = 0}$).

On a :

$$dU = \delta Q + \delta W = -PdV = C_V dT$$

L'expression de la différentielle logarithmique de l'équation d'état d'un G.P (PV=nRT) s'écrit :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$C_V dT = -PdV \quad \Rightarrow \quad dT = -\frac{PdV}{C_V} = -\frac{nRTdV}{C_V V}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = -\frac{nR}{C_V}\frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} + \left(1 + \frac{nR}{C_V}\right)\frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dP}{P} + \left(\frac{C_P}{C_V}\right)\frac{dV}{V} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{P} + \gamma\frac{dV}{V} = 0$$

Avec $\gamma = \left(\frac{C_P}{C_V}\right)$ est la constante de Laplace ou l'exposant adiabatique d'un gaz.

$$c_V = \frac{R}{\gamma - 1} \qquad c_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

On déduit que :

γ est toujours > 1,

$Pour\ un\ gaz\ monoatomique\ \gamma = \frac{5}{3}$

$Pour\ un\ gaz\ diataomique\ \gamma = \frac{7}{5}$

L'intégration de cette équation différentielle s'écrit :

$$\boldsymbol{PV^{\gamma} = cte} \qquad \textbf{Equation adiabatique ou loi de Laplace}$$

Cette équation peut s'écrire aussi pour un G.P :

$$\boldsymbol{TV^{\gamma-1} = cte}$$

$$\boldsymbol{T^{\gamma}P^{1-\gamma} = cte}$$

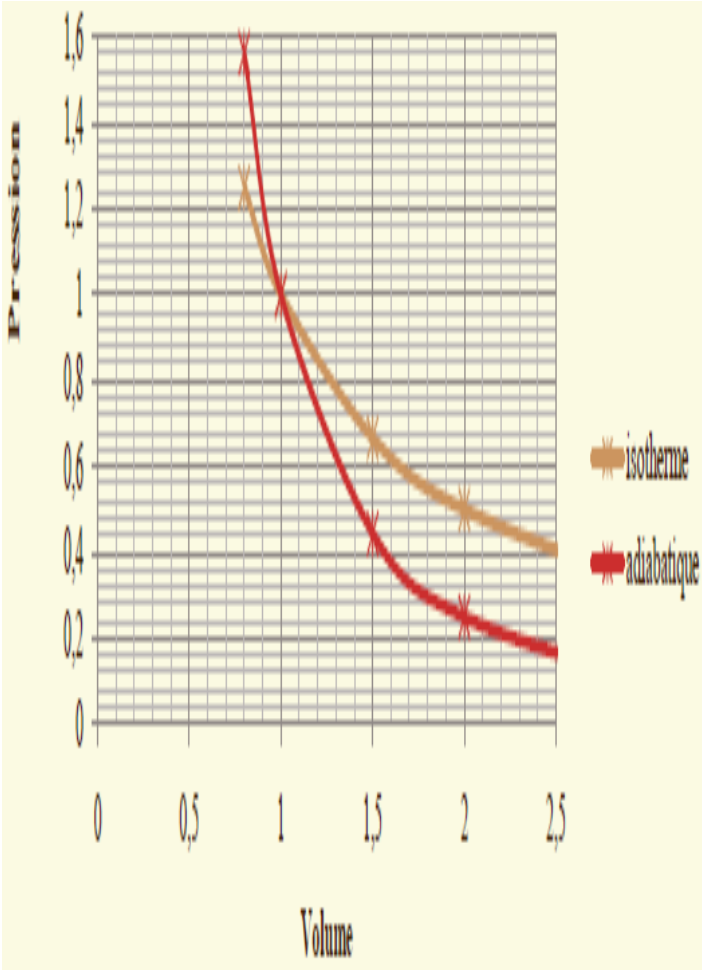
Formule de Reech

- Le coefficient directeur de l'isotherme d'un G.P d'équation $PV = cte$ est donné par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

- Le coefficient directeur de l'adiabatique d'un G.P d'équation $PV^\gamma = cte$ est donné par:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\gamma = -\gamma\frac{P}{V}$$



- Le rapport des deux coefficients directeurs des deux transformations adiabatique et isotherme donne :

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\gamma}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T}} = \gamma$$

Formule de Reech

Expression de U et H dans le cas des transformation réversibles d'un GP:

Transformation	W	Q	ΔU / ΔH
Isochore V = Cte	0	$Q_v = nC_v\Delta T$	$\Delta U = Q_v$
Isobare P = Cte	$P\,(V_f - V_i)$	$Q_p = nC_p\Delta T$	$\Delta H = Q_P$
Isotherme T = Cte	$W = -nRT.\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	Q = -W	0
Adiabatique PV^{γ} = Cte	$\frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$	0	W